

war mehr oder weniger trüb oder schleierig, nur wenige ganz klar. Beim Öffnen der Flaschen entwich Kohlensäure unter Aufschäumen und im Glase bildete sich ein längere Zeit stehen bleibender Schaum. Der Geschmack war völlig der eines stark verdünnten, mit Zucker versetzten und mit Kohlensäure imprägnierten Äpfel- oder Birnenmostes. Von den charakteristischen Bestandteilen des Hopfens, dem Hopfenaroma und dem Hopfenbitterstoff, war trotz vielfachen Probierens nichts zu verspüren; auch chemisch waren Hopfenbitterstoffe nicht nachzuweisen. An Bier erinnert das Getränk auch nicht im entferntesten; es ähnelt dem Bier nur in der Farbe und der Schaumhaltigkeit. Das Produkt ist weder als alkoholfrei noch als fast alkoholfrei, wie es in den Prospekten heißt und wo der Alkoholgehalt zu etwa 0,8% angegeben wird, zu bezeichnen. Letzteres mag für das frisch zusammen-gemischte Getränk zutreffen. Das bleibt aber nicht so, da das Hopfenäpfelbräu neben zahlreichen anderen Organismen fast immer lebende Hefe enthält, wodurch der ursprüngliche, aus dem Apfelm most herrührende Alkoholgehalt bedeutend erhöht wird. In diesem alkoholreicheren Zustande wird das Produkt in der Regel an den Konsumenten abgegeben. Verfasser hält die Bezeichnung „Hopfenäpfelbräu“ für geeignet, bei dem Käufer falsche Anschauungen über die Herstellung, die Art und die Beschaffenheit des Getränkes hervorzurufen. In den Konsumenten wird die Ansicht wachgerufen, es handle sich um wirkliches, im normalen Sud- und Gärprozeß her-gestelltes Bier, bei dessen Erzeugung Äpfel verwendet worden seien. *P. W. Neumann.*

E. Hesse: Alkoholfreie Getränke. (Pharm. Ztg. 1913, 58, 667—669.)

Gebrauchsgegenstände.

Technische Fette und Öle, Seifen, Harze, Wachse.

H. Matthes und **H. Holtz**: Über Kapoksaamen und Kapoköl. (Arch. Pharm. 1913, 251, 376—396.) — Verff. beschreiben den Wollbaum (*Eriodendron anfractuosum*) und seine Früchte und Samen, von letzteren auch den anatomischen Bau. Zu erwähnen ist, daß in den Epidermiszellen der Samenschale von Inhaltsstoffen außer den plasmatischen Gebilden keine Gerbsäure, wohl aber Fett und Aleuron gefunden wurden. Die Entfernung des Pigmentes gelang nicht durch Alkohol und 24-stündige Behandlung mit konc. Chloralhydratlösung, dagegen mit alkoholischer Kalilauge. Bezüglich der Einzelheiten des anatomischen Baues der Samen muß auf das Original verwiesen werden. Die chemische Untersuchung der Samen ergab folgende Werte: Wasser 7,63%, fettes Öl 25,6%, Rohprotein 20,79 und 20,87%, Asche 5,6 und 5,69%. Die stark alkalische Asche war reich an Phosphorsäure und Kali, in ihrem salzsäurelöslichen Teil wurde gefunden: CaO 4,21%, MgO 8,27%, K₂O 44,30%, Na₂O 0,80%, P₂O₅ 38,24%, SiO₂ Spuren, SO₃ 2,60%, Cl Spuren, Fe₂O₃ + Al₂O₃ 0,21%. — Das Kapoköl, von welchem eine Handelsprobe und zum Vergleich auch das durch Petrolätherextraktion aus den Samen selbst dargestellte Erzeugnis untersucht wurde, war bei 15° dickflüssig und schied bei längerem Stehen, selbst bei + 20°, noch größere Mengen fester Bestandteile ab; es wurde erst bei 28—29° ganz klar. Der Erstarrungspunkt war nicht scharf. Der Geschmack des Handelsöles war angenehm, aber mit kratzendem Nachgeschmack. Das spez. Gew. betrug 0,9218 bzw. 0,9198, der Brechungsindex bei 40° 1,4630; die bei + 10° getrennten festen und flüssigen Bestandteile zeigten denselben Brechungsindex. Das Öl wie auch die aus ihm gewonnenen Fettsäuren sind in Toluollösung optisch inaktiv, was für gesundheitliche Unschädlichkeit spricht. Die Viscosität wurde bei 20° zu 11,5 gefunden. Die Jodzahl betrug beim Handelsöl 88,7, bei den selbst extrahierten Proben 93,7 bzw. 94,5, die Säurezahl bei dem ersteren 21,6, bei den letzteren 3,4 bzw. 4,6, die Verseifungszahl 192,3 bzw. 196,3. Ferner wurden ermittelt: Reichert-Meißlsche

Zahl 0,8, Polenske'sche Zahl 0,14—0,34, Schmelzpunkt der Fettsäuren (nach Hehner) 34—35°, Schmelzpunkt der von Phytosterin befreiten Gesamtfettsäuren 36°, Erstarrungspunkt der Fettsäuren (Hehner) 28—30°, derjenige der phytosterinfreien 31—32°. Zum Nachweise des Kapoköles in besonderem Maße geeignet sind die qualitativen Reaktionen. Die Proben nach Halphen, Becchi und die Salpetersäureprobe fielen positiv aus. Der Träger der Halphen'schen Reaktion findet sich in den Fettsäuren, nicht in den unverseifbaren Anteilen. Die Reaktion nach Becchi gab in der Ausführungsart nach Milliau mit den flüssigen Fettsäuren der Bleisalzbenzolmethode (Farnsteiner) wie mit den phytosterinfreien Hehner-Fettsäuren schon in der Kälte sofortige Reduktion. Die Salpetersäurereaktion gab nach kurzem Stehen starke Kaffeebraunfärbung. Mit Welman's Reagens trat intensive Blaugrünfärbung, nach längerem Stehen in Dunkelblau übergehend, dieselbe Färbung auch mit Serger's Reagens (Molybdän-Schwefelsäure) ein. Bei gebleichtem Öl war die Farbe blasser. Die Kreis'sche Reaktion gab mit dem Handelsöl keine Färbung, während das gebleichte Öl sofort kräftige Himbeerrotfärbung, das extrahierte Öl eine ganz leichte Rotfärbung zeigte. Die Elaidinprobe gab eine weiche Masse. Bei einer Aufstrichprobe auf einer Glasplatte trocknete das Öl selbst nach 4 Monaten nicht hart auf, es wurde nur zäher. In der Hauptsache besteht das Kapoköl aus den Triglyceriden der Palmitin-, Öl- und Linolsäure, Linolensäure ist höchstens in Spuren vorhanden. Die Fettsäuren bestehen aus 72—74% flüssigen und 26—28% festen Säuren, die ersteren aus etwa 40% Linolsäure und 60% Ölsäure. Stearinsäure ist nicht vorhanden. Die Menge des Unverseifbaren betrug 1,04%, wovon 26% fest und 74% „flüssig“ waren; letzterer Anteil war rotbraun, von charakteristischem Geruch, seine Jodzahl war 74,7. Das feste Phytosterin zeigte den Schmp. 136° und ein starkes Lichtdrehungsvermögen: in alkoholisch-ätherischer Lösung — 29,97°. Das Acetat schmolz bei 126°, aus ihm wurde durch Bromierung kein Tetrabromid, sondern nur ein Dibromid erhalten. *A. Scholl.*

H. Matthes und L. Streicher: Über Kapok und Akon und ihre Bitterstoffe, Wachse und Harze. (Arch. Pharm. 1913, 251, 438—452.) — Die Untersuchungen erstrecken sich auf den Gehalt der Kapok- und Akonfasern an in Wasser, Alkohol, Alkohol-Benzol und Petroläther lösliche Stoffe, Zerlegung dieser Extrakte in ihre Bestandteile (Wachs, Harz, Bitterstoff, Kohlenhydrate und Mineralstoffe) und Charakterisierung der einzelnen Teile. Es wurde gefunden: Feuchtigkeit Kapok 8,6%, Akon 7,2%, wasserlösliche Bestandteile 4,74—9,74%, Mineralstoffe Kapok roh 3,58%, desgl. gereinigt 0,93—2,62%, Akon 3,64%, Petrolätherextrakt Kapok 0,8%, Akon 0,6%, in Alkohol-Benzol löslich 4,97 bzw. 4,63%. Letzteres Extrakt besteht nicht aus Fett, sondern Wachs, welches 28 bzw. 31% unverseifbare Bestandteile (festes und flüssiges Phytosterin, Melissylalkohol und 0,6% eines bei 69° schmelzenden Kohlenwasserstoffes (C₂₀H₄₂), wahrscheinlich identisch mit Lauran) enthält. Die Phytosterine sind nicht einheitlich, es wurden 2 Phytosterine vom Schmp. 170 bzw. 136° isoliert. Die Konstanten der Wachse waren folgende: Brechungsindex bei 40°: Kapok 1,4618, Akon 1,4682, Schmp. 24° bzw. 30,5°, spezifische Drehung 0, Säurezahl 59,85 bzw. 65,09, Esterzahl 110,29 bzw. 106,43, Verseifungszahl 170,14 bzw. 171,52, Jodzahl 69,44 bzw. 70,52, Reichert-Meißl'sche Zahl 2,02 bzw. 1,76. Polenske'sche Zahl 0,97 bzw. 1,05. Die Fettsäuren der Wachse bestanden aus etwa 15 bzw. 20% festen und 85 bzw. 80% flüssigen Säuren, erstere nur aus Palmitinsäure, letztere aus etwa 1% Linolensäure, 38% Linolsäure und 61% Ölsäure. Der Kapok- und Akonfarbstoff ist weder durch Behandlung mit Wasser, noch mit verdünnten Säuren oder Alkalien, Alkohol, Äther, Chloroform oder anderen Lösungsmitteln vollständig zu entfernen. Mit Chlorzinkjodlösung trat weder bei Behandlung der Fasern direkt noch nach Entfettung, sondern erst nach Kochen mit konc. Alkali Blaufärbung ein. Die Fasern besitzen einen bitteren Geschmack, doch

konnte weder ein Glykosid noch ein Alkaloid nachgewiesen werden. Der den bitteren Geschmack bedingende Stoff wurde durch Extraktion mit verdünntem Alkohol und Eindampfen als ein gelber, zähflüssiger, wasserlöslicher, stickstofffreier Stoff isoliert, welcher mit konc. Schwefelsäure und Kaliumbichromat blaue, nach einiger Zeit in Grün übergehende Färbung gab, ammoniakalische Silbernitratlösung und Fehling'sche Lösung stark reduzierte, sich in Salpetersäure mit gelber Farbe löste und mit Phosphorwolframsäure, Tannin, Pikrinsäure, Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismutjodid, und Jodjodkaliumlösung Niederschläge gab. Der Stoff zeigte starke Giftwirkung: Tötung eines Frosches durch 0,05 g in 20 Minuten. Beim Kochen mit Chloroform tritt eine Spaltung ein ähnlich derjenigen des Pikrotoxins in Pikrotoxinin und Pikrotoin beim Kochen mit Benzol. Weiter fand sich in den Akonfasern Chlorophyll und ein Harz, welches nach seiner äußeren Beschaffenheit dem Aloëharz gleicht und charakteristische Harzreaktionen gab. Endlich wurde ein Körper in würfelförmigen, stark lichtbrechenden, dem Rohrzucker ähnlichen Krystallen isoliert, welcher in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther, Benzol löslich war.

A. Scholl.

J. Östling: Das Fett der Samen der *Trichilia subcordata* aus Deutsch-Ostafrika. (Ber. D. pharm. Gesellsch. 1913, **23**, 667—671.) — Die Samen stammen von dem im Küstengebiet der Deutsch-ostafrikanischen Kolonie wildwachsenden Msukuliobaum. Sie sind 1,7—2 cm lang und 1—1,3 cm dick, orange bis rot oder dunkelbraun gefärbt. Die Samenschale ist dünn und leicht zerbrechlich, die Kerne sind ziemlich hart. Gewicht der Samen 0,7—0,8 g, auf die Kerne entfallen 68,4—69,5 % der Samen; der Fettgehalt der Kerne betrug 56—59 %. Konstanten des Fettes: Schmp. 45°, Erstarrungspunkt unscharf (zwischen 30—24°), Säuregrad 27,3—39,6, Verseifungszahl 201,5—201,8, Jodzahl 39,94—40,45, Reichert-Meißl'sche Zahl 3,6 (gegen Ende der Destillation schied sich im Kühlrohr Palmitinsäure ab), Polarisierung 0, Refraktometerzahl (Zeiß'sches Butterrefraktometer) bei 43° 51 Skalenteile. Fettsäuren: aus 52 g Fett wurden 47,7 g feste, in Wasser unlösliche Fettsäuren erhalten; Schmp. 54—55°, Erstarrungspunkt 51,5°, Jodzahl 42,45, Neutralisationszahl für 1 g 34,51 ccm 1/10 N.-Kalilauge. Die Fettsäuren bestanden aus Palmitinsäure, Ölsäure und wahrscheinlich Stearinsäure, ferner waren Buttersäure und Säuren mit niedrigerem Molekulargewicht vorhanden. Das Fett eignet sich zur Kerzen- und Seifenfabrikation.

A. Scholl.

Krumbhaar: Über Geschwindigkeitsreaktionen in der Fettchemie I. (Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. 1913, **20**, 232—237, 260—262 u. 287—291.) — Unter den analytischen Konstanten spielen die Verseifungs- und Jodzahlen eine Hauptrolle; sie sind jedoch nicht immer charakteristisch genug, um zwischen einzelnen Ölen eine genügend zuverlässige Entscheidung treffen zu können. Es lag daher der Gedanke nahe, den Reaktionsverlauf und die Reaktionsgeschwindigkeit näher zu prüfen, was Verf. an dem Verseifungs- und Jodierungsvorgang, sowie am Trockenprozeß des Leinöles studierte. Er fand zunächst, daß rohes Leinöl mit derselben Geschwindigkeit verseift wird wie dickgekochtes. Geringere Unterschiede zeigen sich erst bei längerer Einwirkung in der Kälte und in stark verdünnter Lösung. Über die Geschwindigkeit der Jodierung läßt sich sagen, daß freies Jod sehr träge einwirkt, daß dagegen bei Gegenwart von Quecksilberchlorid die Reaktion außerordentlich rasch eintritt und von stattem geht. Weniger intensiv beschleunigt das Kupferchlorid die Reaktion, sodaß sich unter Anwendung von Kupferlösungen gut Geschwindigkeitsmessungen ausführen lassen. Es bestehen zwar Unterschiede zwischen den Jodierungsgeschwindigkeiten von rohem und polymerisiertem Leinöl einerseits und derjenigen von Leinöl, Holzöl und Harz andererseits, nicht aber zwischen den Geschwindigkeiten der Jodaufnahme von einzelnen Sorten Leinöl, Holzöl und Harz. Für den Oxydationsprozeß des Leinöles beschreibt Verf. sowohl eine volume-

trische Messung der Reaktionsgeschwindigkeit, als auch eine gewichtsanalytische, von denen namentlich die erstgenannte, wie an einigen Beispielen gezeigt wird, vielseitiger Anwendung fähig ist. Nach der gewichtsanalytischen Methode gelingt es, die Sauerstoffzahlen von Ölen genau zu bestimmen.

A. Hasterlik.

S. H. Bertram: Eine neue Methode zur Bestimmung von Glycerin. (Chem. Weekbl. 1913, **10**, 237—239.) — Verf. gründet seine Methode zur Glycerinbestimmung auf die Bildung einer löslichen Kupfer-Glycerinverbindung, wenn eine alkalische Glycerinlösung mit Kupfersulfat versetzt wird. Für Fette und Seifen gestaltet sich die Bestimmung, wie folgt: Etwa 20 g Fett werden mit Kalilauge verseift und die Fettsäuren mit Essigsäure abgeschieden, abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Kalilauge neutralisiert und mit Bleiacetat versetzt, bis damit keine weitere Fällung eintritt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und ausgewaschen, und das Filtrat zu 1 Liter aufgefüllt. 100 ccm des Filtrates werden mit einem großen Überschuß 2 N.-Kalilauge versetzt und mit soviel einer 10 %-igen Kupfersulfatlösung, daß ein bleibender Niederschlag entsteht. Man filtriert sogleich und wäscht das Filter einige Male aus. Das blau gefärbte Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert, mit Jodkalium im Überschuß versetzt und schließlich das abgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung titriert. $1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2 \text{ C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$. — Durch Mischen von Glycerin, Kali und konzentrierter Kupfersulfatlösung erhielt Verf. die Kupfer-Glycerinverbindung als sich schnell zersetzende Krystalle, in welchen sich Glycerin und Kupfer im Verhältnis von 1 Molekül Kupfer auf 2 Moleküle Glycerin vorfanden. — Die beschriebene Methode ist der Acetin- und der Bichromatmethode vorzuziehen, namentlich bei der Untersuchung von Mischungen von Ölen und Wachs.

J. J. van Eck.

E. Milliau: Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in den Ölen. (Ann. Chim. Analyt. 1912, **17**, 1—3.) — Die Anwesenheit auch geringer Mengen Schwefelkohlenstoff in technischen Ölen, z. B. im Olivenöl, kann schädlich wirken. Die bisher zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in solchen Fällen angewandten Verfahren der Oleorefraktometrie und dasjenige von Cusson, das auf der Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs in Xanthat beruht, sind wenig brauchbar. Dagegen schlägt Verf. zwei genaue und leicht durchführbare Verfahren vor, nämlich die Verfahren mit Bleiacetat und mit Kapoköl und Amylalkohol. Nach dem ersteren verfährt man folgendermaßen: 25 g Öl werden mit 10 ccm starker wässriger Kalilauge, die so stark ist, daß sich aus ihr unter 20° Krystalle abscheiden, verseift, wobei der Verseifungskolben stark zu schwenken ist, läßt die Seife mindestens eine halbe Stunde stehen, löst sie in 150 ccm heißem Wasser, gibt eine Messerspitze Natriumbicarbonat hinzu und läßt unter Umschütteln 20 ccm reine Salzsäure zulaufen. In den Kolbenhals bringt man ein mit Bleiacetat getränktes Papier und beobachtet einige Zeit. Gepreßte Olivenöle, Baumwollsaatöl, Kapoköl, Kolzaöl und andere geben keine Reaktion. Olivenöl mit 1 % Schwefelkohlenstoff schwärzt das Papier schwach und 2 % gibt stärkere Schwärzung. Noch 0,5 % lassen sich auf diese Weise nachweisen. — Nach der zweiten Methode mischt man 50 ccm Öl mit 10 ccm Amylalkohol, destilliert von dem Gemisch 5 ccm ab und erhitzt 4 ccm mit 1 ccm Kapoköl und einigen Zentigrammen Schwefelblumen im geschlossenen Glasrohr. Mit reinem Olivenöl oder anderem Preßöl erhält man keine Färbung, bei einem Gehalt von 1 % Schwefelkohlenstoff aber eine starkrote Färbung. Mit Öl aus sauren oder neutralen Trestern, die infolge ungenügender Reinigung Spuren Schwefelkohlenstoff enthalten, wird eine dunkelrote Färbung erhalten. Das verwendete Kapoköl ist vorher mit 10 %-iger Natronlauge zu neutralisieren. Man kann auch Baumwollsaamenöl an Stelle von Kapoköl verwenden, die reduzierenden Bestandteile beider Öle sind destillierbar. Diese Reaktion wird unbrauchbar, wenn die schwefelhaltigen Öle eine Stunde hindurch

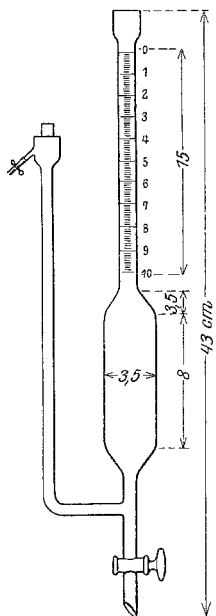
auf 130° erhitzt werden. Wenn die Destillation unterbleibt, und nur eine direkte Mischung der Öle mit Amylalkohol vorgenommen wird, so ist die Reaktion nicht so scharf.

A. Behre.

O. H. Wurster: Ein Apparat zum Auffangen und Messen von mit Wasserdampf destilliertem Öl oder Petroleum. (Journ. Ind. and. Engin.

Chem. 1911, **3**, 773—774.) — Der nebenstehende Apparat, der vor allem zur Bestimmung von mit Wasserdampf flüchtigen Anteilen gewisser Seifen und Seifenpulver und bei der Paraffinuntersuchung benutzt werden soll, zeichnet sich dadurch aus, daß das Kondenswasser ständig durch das seitliche Rohr automatisch abfließt. Seine Anwendung ergibt sich von selbst.

C. Grimme.



H. Wolff: Beiträge zur Untersuchung von gebleichtem Schellack. (Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. 1914, **21**, 4—5.) — Literaturangaben über gebleichten Schellack finden sich, im Gegensatz zu solchen über die verschiedenen anderen Schellackarten, nur spärlich vor, weil gebleichter Schellack als Kunstprodukt angesehen wird. Technisch hat aber gerade dieser Schellack bei der Herstellung von hellen Spritlacken eine große Bedeutung, weshalb Verfasser es unternahm, ihn auf seine Reinheit zu prüfen und in Gegenwart größerer Mengen anderer Harze nachzuweisen. Dabei hat sich folgendes Verfahren gut bewährt: der Schellack wird zunächst unter Zuzugung von etwa der doppelten Gewichtsmenge Sand möglichst fein zerrieben, dann mit Petroläther in einem geeigneten Extraktionsapparat behandelt. Diese Extraktion gelingt am besten, wenn man das Gemisch in ein mit Petroläther und Äther behandeltes Leinwandsäckchen bindet; die Fadenenden klemmt

man zwischen den Kork und den Hals des Extraktionskolbens. Nachdem die Extraktion mit Petroläther beendet ist (etwa nach drei Stunden), wird der Extraktionsrückstand in einen Mörser geschüttet, wobei die kleinen an der Leinwand klebenden Mengen unberücksichtigt bleiben. In den Mörser gibt man etwas Äther und bedeckt das Ganze mit einem gutschließenden Uhrglase. Wenn der Äther aufgesaugt ist, wird so lange Äther zugesetzt, bis der aufquellende Schellack nicht mehr aufnimmt. Die gequollene Masse wird rasch mit soviel Sand verrieben, daß ein trockenes Pulver entsteht, das in gleicher Weise, in dem gleichen Leinwandsäckchen, mit Äther extrahiert wird. Schließlich wird der Ätherextraktionsrückstand in ähnlicher Weise nach oberflächlichem Trocknen mit Benzol zum Quellen gebracht, mit Sand verrieben und mit Benzol ausgezogen. Die Menge des Benzolextraktes bewegte sich bei den vom Verf. untersuchten Proben (65) zwischen 4—5 %. Weitere Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung von Beimischungen stellt Verf. in Aussicht. A. Hasterlik.

W. Fahrion: Über die Harzbestimmung in geblasenen Firnissen (Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. 1913, **20**, 150—152 u. 177—179.) — In einer früheren Mitteilung hat Verf. gezeigt, daß es überflüssig ist, bei der Harzbestimmung nach Twitchell die Fette zu verseifen und die gesamten Fettsäuren zu verestern. Es genügt, da die Neutralkörper des Kolophoniums ohnehin zu Verlust gehen, die freien Fett- und Harzsäuren abzutrennen und nur diese einer Veresterung zu unterziehen. Die Twitchell'sche Methode besitzt noch eine Fehlerquelle, die in dem Umstande zu suchen ist, daß die bekannten, in Petroläther unlöslichen „Oxysäuren“ sich nur zu einem Teile verestern lassen, der Rest bleibt bei der unveresterten Abietinsäure und

die Resultate der Harzbestimmung fallen zu hoch aus. Man erhält genauere Werte, wenn man das folgende Verfahren einhält: Man löst 5 g des metallfreien Firnisses in 50 ccm Petroläther, fügt 20 ccm 96⁰/o-igen Alkohol und Phenolphthalein zu und titriert unter Umschütteln mit Normallauge auf Rot. Nun fügt man noch so viel Wasser hinzu, daß der Alkohol etwa 60⁰/o-ig ist, schüttelt kräftig durch und läßt zur Klärung der Schichten stehen. Dann wird die rote Seifenlösung in einen zweiten Scheidetrichter abgezogen, mit Wasser auf mindestens 200 ccm verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und zweimal mit Petroläther ausgeschüttelt. Die vereinigten Petrolätherlösungen werden in der früher angegebenen Weise durch Mischen mit absolutem Alkohol und konzentrierter Salzsäure verestert. Bei der Abscheidung der Ester ist es ratsam, ihre Lösung zur Entfernung von Seifenspuren mit 10 ccm 60⁰/o-igem Alkohol zu waschen und den Waschkalkohol mit der Harzseifenlösung zu vereinigen. Die Isolierung der Harzsäuren geschieht alsdann wieder wie früher angegeben, nämlich durch Ausschütteln der vom Alkohol befreiten, mit Salzsäure angesäuerten Seifenlösung mit Äther. — Diese Arbeitsweise hat allerdings eine Schwäche, indem sie die Neutralkörper des Kolophoniums, sowie seine in Petroläther unlöslichen Bestandteile, die Oxyabietinsäuren, nicht faßt. Die Menge dieser Bestandteile ist in verschiedenen Kolophoniumsorten eine schwankende; sie wurde einmal zu 6,3⁰/o gefunden, doch ist diese Zahl keine stets wiederkehrende. Für Firnisse kommt ferner der Gehalt der Harzsikkative an Oxyabietinsäuren in Betracht. Für ein harzsaures Bleimangan wurden 6,9⁰/o in Petroläther unlösliche Oxyabietinsäuren gefunden; in Petroläther lösliche Harzsäuren und Neutralkörper fanden sich zu 79,5⁰/o vor; auch der Wert 6,9⁰/o kann nicht als Durchschnittswert gelten. Man muß daher zu einem gewissen Kompromiß greifen. Verf. empfiehlt, Befunde unter 1⁰/o ganz zu vernachlässigen; solche von 1—4⁰/o werden als Kolophonium angesprochen, solche über 4⁰/o werden, entsprechend einem durchschnittlichen Verluste von 14—15⁰/o Neutralkörpern und Oxyabietinsäuren, mit dem Faktor 1,17 multipliziert. *A. Hasterlik.*

G. H. Hillen: Über Kautschuk- und Guttaperchaharze. (Arch. d. Pharm. 1913, 251, 94—121.) — 1. Das Harz des Pontianakkautschuks. Die Stammpflanze des Pontianakkautschuks ist *Dyera costulata* Hook. Das Harz, also der in Aceton lösliche Anteil des Rohkautschuks findet Verwendung in der Technik zur Papier- und Lackfabrikation, für Isolierzwecke und zu Feueranzündern. Zur Trennung der in dem Harz enthaltenen Körper wurde das Pulver zunächst mit 95⁰/o-igem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, wobei eine braune Lösung und ein weißer Rückstand erhalten wurde. Die in Lösung gegangene Substanz wurde mit 10⁰/o-iger alkoholischer Kalilauge gekocht und die Lösung in mit Schwefelsäure angesäuertes heißes Wasser gegossen. In der von der Harzmasse abgeschiedenen Lauge wurde Essigsäure nachgewiesen, in der Harzmasse selbst Lupeol, dessen Molekulargewicht 372,7 betrug, wonach für dasselbe die Formel $C_{26}H_{42}O$ anzunehmen wäre. Nach dem zwecks Isolierung des Lupeols vorgenommenen Benzoylieren der Harzmasse ging ein brauner Körper unverändert in den verdünnten Alkohol über. Diese Lösung wurde in angesäuertes Wasser gegossen, wobei ein braunes Resen ausfiel. In dem bei der ersten Alkoholbehandlung des Harzes erhaltenen weißen, aus einem Krystallgemenge bestehenden Rückstande wurden nachgewiesen: Essigsäure, β -Amyrin und α -Amyrin, er bestand also aus α - und β -Amyrinacetat. Die Krystallform dieser Verbindungen ist verschieden je nach dem Lösungsmittel, der Temperatur und dem Wassergehalt. Demnach besteht das Pontianakharz aus Lupeolacetat, α - und β -Amyrinacetat und einem Resen. — 2. Harz des Lewa-Kautschuks aus Deutsch-Ostafrika. Dieser Kautschuk stammt von der kultivierten Euphorbiacee *Manihot Glaziovii* Müller Arg. Der Harzgehalt des Rohkautschuks betrug 7⁰/o. Die Behandlung des Harzes mit Aceton ergab einen schwer löslichen grünen amorphen Körper, ferner

Isocholesterinacetat und eine dunkelgrüne balsamartige Harzmasse. — 3. Harz des Guayule-Kautschuks. Der zur Untersuchung verwendete Kautschuk enthielt 16 % Harz und 2,9 % in Benzol bei 35° C unlösliche Bestandteile. Das Guayule-Kautschukharz zeigt ein ganz anderes Verhalten wie andere Kautschukharze. Es enthält keine phytosterinartigen Körper; möglicherweise besteht es der Hauptsache nach aus den in der Pflanze vorkommenden verharzten Anteilen eines ätherischen Öles. — 4. Bestimmung des Harzgehaltes der Kautschuksorten des Handels und Untersuchung der Harze auf phytosterinartige Körper. Die Kautschuksorten wurden am Rückflußkühler mit siedendem Aceton extrahiert, die Auszüge heiß filtriert, das Aceton abdestilliert, der Rückstand bis zu konstantem Gewicht getrocknet und gewogen. Das erhaltene Harz wurde in Äther-Alkohol gelöst; nach dem Verdunsten des Äthers wurden die auskrystallisierten Produkte umkrystallisiert, mikroskopisch untersucht und auf Farbenreaktionen (Liebermann'sche Reaktion, Salkowski-Hesse'sche Reaktion) geprüft. Bezüglich der Einzelheiten dieser Untersuchung muß auf das Original verwiesen werden. — 5. Das Harz der Malabuwai-Guttapercha entstammt dem Milchsaft von *Alstonia grandifolia* Miq. Es besteht aus α - und β -Amyrinacetat, einem ölartigen Körper und Spuren eines gelben Resens. — 6. Harz der Guttapercha aus Deutsch-Neu-Guinea. Dasselbe stammte von *Palaquium Gutta* und bestand hauptsächlich aus Lupeolcinnamat und einem ölartigen Körper neben geringen Mengen eines Resens. A. Scholl.

M. Klassert: Kautschukharze. (Pharm. Zentralh. 1913, 54, 1129—1131, sowie Zeitschr. angew. Chem. 1913, 26, 471—472.) — Verf. untersuchte 4 Proben Kautschukharz, welche aus gleichem Rohmaterial, nur durch verschiedene Behandlung gewonnen sein sollten, und eine Probe „gereinigtes flüssiges“ Kautschukharz. Probe 1, Rohharz, war gelblich, opak, mit muscheligem Bruch, leicht zerreiblich, mit dem charakteristischen Geruch des Rohkautschuks. Probe 2, getrocknetes und umgeschmolzenes Rohharz, war gelbbraun, klar durchsichtig, wie Kolophonium brechend, beim Pulvern stark elektrisch werdend, in der Kälte fast geruchlos. Probe 3, ein gelbliches Pulver, war die vorige Ware, aber pulverisiert. Probe 4, die nach besonderem Verfahren aufgehellte und zerriebene Rohware, war ein fast weißes, in der Kälte geruchloses Pulver. Das „flüssige gereinigte“ Kautschukharz war eine salbenartige, grünbraune, anscheinend chlorophyllhaltige, mit mikroskopischen Krystallen durchsetzte Masse, welche bei 110° 8,4 % Verlust (Feuchtigkeit, Lösungsmittelreste usw.) zeigte. Die Analyse ergab folgende Werte:

Bezeichnung	Feuchtig- keit %	Asche %	Schmelz- punkt °C	Jod- zahl	Ver- seifungs- zahl	Säure- zahl	Esterzahl (Dif- ferenz)
Rohharz No. 1	3,6	1,0	112—118	34,2	90,5	1,3	89,2
Harz No. 2 $\left\{ \begin{array}{l} \text{getrocknetes} \\ \text{und umge-} \end{array} \right.$	0,2	2,5	92—98	36,3	85,9	1,2	84,7
Harz No. 3 $\left\{ \begin{array}{l} \text{schmolzenes} \\ \text{Rohharz} \end{array} \right.$	0,3	1,1	110—118	36,0	86,8	1,3	85,5
Harz No. 4, aufgehelltes Rohharz	25,1	0,8	114—119	28,3	62,3	0,9	61,4
Flüssiges, gereinigtes Kautschukharz	8,4	0,3	—	82,3 ¹⁾	77,5	23,8	53,7

¹⁾ Nach dem Trocknen bei 100° 67,1.

Die Schmelzpunkte waren sehr unscharf; erst über 130° wurden die Harze leichtflüssig. Alle Harze waren optisch aktiv. Die festen Harze waren in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Wärme leicht löslich, fielen aber in der Kälte zum großen Teil wieder aus, die sauren Anteile sind in Alkohol leichter löslich und lassen sich so leicht ausziehen. Auch in Paraffinölen und in fetten Ölen sind die Harze leicht löslich, die Lösungen aus ungefähr gleichen Teilen Harz und Öl erstarren aber beim Erkalten zu einer gallertartigen Paste. Das Harz No. 2 wurde einem Destillationsversuch unterworfen, wobei 85% Destillat, davon etwa 1% im Retortenhalse erstarrend, und etwa 8% teilweise verkohlter Pechrückstand erhalten wurden. Die Destillation der flüssigen Anteile ergab folgende Mengen: bis 135° 11% (davon 8 Raumteile stark saures Wasser, das übrige ein leichtes, farbloses, stechend riechendes Harzöl), bis 300° 25% (leicht bewegliches, gelbbraunes Öl), bis 370° 33% (klares, braunes, stark grün fluoreszierendes, dickflüssiges Öl), darüber 13% (braune, zähe Masse), Verlust und Rückstand 3%. Die Fraktionen dürften als Ersatzmittel für gewöhnliches Harzöl, Terpentinöl, manche Petroleumdestillate usw. verwendbar sein.

A. Scholl.

J. Sebelien: Über die Zusammensetzung eines alten von der Wikingezeit herrührenden norwegischen Bienenwachses aus dem Osebergsschiffe. (Zeitschr. angew. Chem. 1913, **26**, 689—692.) — Die aus der Zeit um das Jahr 800 stammenden, äußerlich zwar veränderten, in ihrem Innern jedoch gut erhaltenen Wachsstücke wiesen folgende Konstanten auf: Schmp. 63° , spez. Gew. 0,962, Säurezahl 16,6, Esterzahl 78,76, Verhältniszahl 4,75, Jodzahl 6,02. Hiernach ist die Beschaffenheit dieses alten Wachses als im ganzen für Bienenwachs normal zu bezeichnen, wenn man den Einfluß der Bienenrasse und die wahrscheinliche Gewinnung des Wachses durch Ausschmelzen über freiem Feuer berücksichtigt. Hummelwachs, das von dunkler Farbe ist und dessen Jodzahl höher liegt als die des Bienenwachses, kann nicht vorliegen, da die Probe gelb war und eine selbst im Verhältnis zu heutigem Bienenwachs niedrige Jodzahl aufwies. Die mikroskopische Untersuchung durch Professor Bille-Gram ergab bei dieser und bei einer anderen in einer Silberkapsel zu Terslev auf Seeland gefundenen Wachsprobe aus der Mitte des 10. Jahrhunderts das Vorhandensein von Pollenkörnern derjenigen Pflanzenfamilien, die auch heute von den Honigbienen besucht werden.

W. Suthoff.

W. Herbig: Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette, Öle und Wachsorten für das Jahr 1912. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1913, **20**, 45—48, 73—77, 96—101, 127—129, 152—155, 179—182, 204—208 u. 237—241.)

M. Bottler: Jahresbericht auf dem Gebiete der zur Firnis- und Lackherstellung verwendeten Rohstoffe, Hilfs- und Ersatzstoffe, sowie der Firnis- und Lackfabrikation für 1912. (Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. 1913, **20**, 50—54, 79—82, 102—105, 134—136, 156—159 u. 183—187.)

W. Herbig: Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette, Öle und Wachsorten für das Jahr 1913. (Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. 1914, **21**, 44—47, 75—78, 99—102, 132—134, 153—156, 183—187, 207—208, 213—215, 219—222 u. 229—232.)

H. Wolff: Jahresbericht über die Neuerungen in der Lack- und Firnischemie und -Industrie während des Jahres 1913. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1914, **21**, 71—73, 111—112, 126—128 u. 171.)

P. Mühle und A. Hämmelmann: Über das Öl von *Plucenetia conophora*. (Farben-Ztg. **18**, No. 40; Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1913, **20**, 194.)

F. Fritz: Läßt sich das Gerinnen des Holzöles durch Zusatz von Naphthensäuren verhindern? (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1913, **20**, 182.)

Seichi Ueno: Über die Fettsäuren des Kayaöles. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1913, **20**, 208—209 u. 269.)

W. Fahrion: Über geblasenes Leinöl. (Farben-Ztg. **18**, No. 23.)

F. Fritz: Über Linoxyn. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1913, **20**, 48—49.)

F. Fritz: Parakautschukbaum-Samenöl. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1913, 20, 295.)

J. Marcusson und A. v. Skopnik: Die salbenartigen und festen Destillate des Wollfettes. (Mitt. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt Berlin 1913, 31, 165—168.)

W. Fahrion: Zur Kenntnis der Fettspaltung. (Seifensieder-Ztg. 1912, 39, 135 bis 137 u. 158—160; Chem. Zentralbl. 1912, I, 1157.)

C. Stiepel: Die Bestimmung des verseifbaren Gesamtfettes in Fetten und Ölen aller Art. (Seifensieder-Ztg. 1913, 40, No. 22; Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1913, 20, 169—170.)

J. Marcusson: Bestimmung des Seifengehaltes konsistenter Fette. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1913, 20, 43—45.)

J. Marcusson: Gefäß zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Seifen und Seifenpulvern. (Chem.-Ztg. 1914, 38, 391.)

L. E. Andés: Herstellung flüssiger Sikkative. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1913, 20, 264—266.)

L. Paul: Über wasserlösliche Harzsäuren im amerikanischen Kolophonium. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1914, 21, 5—8, 36—39, 53—56 u. 78—80.)

H. Mastbaum: Über Wachsuntersuchung. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1913, 20, 164.)

Ätherische Öle.

C. Bakker: Bestimmung von Benzin in Terpentinöl. (Chem. Weekbl. 1913, 10, 420—425.) — Bei der Bestimmung von Petroleumdestillat in Terpentinöl wurden mit der von Vézès angegebenen Methode sehr ungenaue, um 50 und mehr Prozent zu niedrige Werte erhalten. — Die von Herzfeld vorgeschlagene Methode (**Z.** 1911, 22, 319) lieferte zu hohe Zahlen. Eine dritte vom Verf. nachgeprüfte Bestimmungsmethode, welche durch Marcusson angegeben wurde und auf Behandlung des Terpentinöls mit rauchender Salpetersäure beruht (**Z.** 1911, 22, 539 bis 540), erwies sich als sehr unbequem. — Mit folgendem kombinierten Verfahren erhielt Verf. gute Resultate: Nachdem man das spezifische Gewicht und die Refraktion des zu untersuchenden Terpentinöls bestimmt hat, wird eine Probe in fünf gleiche Teile fraktioniert und von diesen Anteilen ebenfalls die Refraktion bestimmt. Aus diesen Zahlen kann man schließen, ob reines oder gefälschtes Terpentinöl vorliegt, und kann im letzteren Falle die Menge des zugesetzten Petroleumdestillates annähernd geschätzt werden. Zur genaueren Bestimmung werden 10 bis 25 ccm in einen Scheidetrichter gebracht, in welchem sich das dreifache Volumen konzentrierte Schwefelsäure befindet. Unter Abkühlung durch strömendes Wasser werden die Flüssigkeiten vorsichtig gemischt. Nach beendeter Reaktion wird bis auf Zimmertemperatur abgekühlt, die Säure nach 24 Stunden abgelassen und das Volumen des unangegriffenen Teiles gemessen. Unter Kühlung in strömendem Wasser wird der von der Schwefelsäure nicht gelöste Teil tropfenweise zugesetzt zu einem dreifachen Volumen rauchender Salpetersäure, welche sich in einem enghalsigen Kölbchen befindet. Nach einer Viertelstunde wird mit starker Salpetersäure aufgefüllt, der ungelöste Teil von der Säure getrennt, mit Wasser gewaschen und zur Beseitigung von gebildeten Nitrierungsprodukten mit Dampf destilliert. Vom schnell überdestillierenden Petroleum, welches Jod mit violetter Farbe löst, wird nunmehr das Volumen gemessen. Wie aus den Beleganalysen hervorgeht, werden von an Terpentinöl zugesetztem Destillat von amerikanischem Petroleum etwa 90 % zurückgefunden, wenn der Zusatz größer war als 20 %. Bei weniger groben Fälschungen wurde die ganze zugesetzte Menge zurückgefunden. Bei Fälschung mit indischem Petroleum, welches reicher ist an zyklischen Verbindungen, werden 75 bis 100 % der zugesetzten Menge wieder gefunden.

J. J. van Eck.